

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11307128
PUBLICATION DATE : 05-11-99

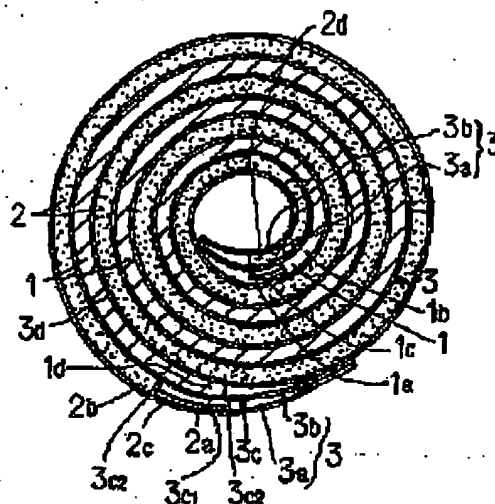
APPLICATION DATE : 20-04-98
APPLICATION NUMBER : 10108302

APPLICANT : SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD;

INVENTOR : MAEJIMA TOSHIKAZU;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 2/16 H01M 2/18
H01M 10/04

TITLE : LITHIUM ION SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : **PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent deposition of dendrite to the lead wire connecting part of a negative electrode current collector by constituting the separator part between the opposed end parts of a positive electrode plate containing transition metal oxide and the lead wire connecting part of the negative electrode current collector positioned on the outer peripheral side of a spiral plate group of a negative electrode plate containing a carbon material capable of doping/depopping lithium so as not to pass lithium ions.

SOLUTION: A strip positive electrode plate 1 having a positive electrode material layer 1b on a positive electrode current collector 1, a strip negative electrode plate 2 having a negative electrode material layer 2b on a negative electrode current collector 2b and a separator 3 such as an ion transmissive porous synthetic resin sheet, constitute a spiral plate group. A part of an inside winding layer 3b of the separator 3 between the negative electrode side lead wire connecting part 2c of the exposed one and part of the negative electrode current collecting body 2 on the outer peripheral side and the lengthwise directional end part 1d of the positive electrode plate 1, is formed as the nonporous checking part 3c by thermal contraction or the like so as not to pass a lithium ion. Even if the negative electrode plate 2 becomes deposition potential or less of lithium at rapid charge time, the lithium does not deposit in the negative electrode side lead wire connecting part 2c.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

BNSD0000 411307128A AL

(2)

特開平11-307128

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極集電体にリチウムを含む遷移金属酸化物を主成分とする正極材層が担持されてなる帯状の正極板と、負極集電体にリチウムのドーパ及び脱ドーパが可能な炭素材料を主成分とする負極材層が担持されてなる帯状の負極板とが帯状のセパレータを介して渦巻状に巻回されてなる極板群を有し、

前記極板群の内周側に位置する前記正極板の長手方向の一方の端部から前記正極集電体の一部が露出させられて正極側リード線接続部が形成され、

前記極板群の外周側に位置する前記負極板の長手方向の一方の端部から前記負極集電体の一部が露出させられて負極側リード線接続部が形成され、

前記正極側リード線接続部及び前記負極側リード線接続部は巻回された前記セパレータによって形成された隣り合う2つのセパレータ巻回層の間に配置され、巻回された前記正極板の長手方向の他方の端部は内側に位置する前記セパレータ巻回層を間に介して前記負極側リード線接続部と対向するように配置されているリチウムイオン二次電池であって、

前記負極側リード線接続部と前記正極板の前記他方の端部との間に位置する前記セパレータの部分は、リチウムイオンが通過しないように構成されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 前記セパレータの前記部分は無孔質であり、前記負極側リード線接続部と全面的に対向していることを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 前記部分は、前記負極側リード線接続部と全面的に対向する対向部と該対向部から前記極板群の周方向両側に延びる一対の延長部とを有していることを特徴とする請求項2に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 前記セパレータはイオン通過性を有する有孔質の合成樹脂シートからなり、前記部分は、前記合成樹脂シートの一部が熱収縮されて形成されていることを特徴とする請求項2に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 前記セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはポリエチレンとポリプロピレンのラミネートからなるシートにイオンの通過を許容する多数の貫通孔が形成されて構成され、

前記部分には、前記貫通孔が形成されていないことを特徴とする請求項1に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はリチウムイオン二次電池に関するものであり、特に正極板と負極板とがセパレータを介して渦巻状に巻回されてなる極板群を有するリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】負極活物質に金属リチウムを用いるリチウム電池は、高いエネルギーを有するものの、充放電の繰り返しにより、負極板にリチウムが針状に析出するいわゆるデンドライトが発生する。デンドライトが大きくなり成長し、セパレータを突き破って正極板に達すると電池内で短絡が生じ、電池性能が著しく低下すると共に最悪の場合には電池が破裂、爆発するおそれがある。そこで、リチウムのドーパ及び脱ドーパが可能な炭素材料を負極板の負極材として用い、遷移金属酸化物を正極板の正極材として用いるリチウムイオン二次電池が提案された。この種の電池として、金属箔からなる負極集電体に負極材層が形成された負極板と、遷移金属酸化物からなる正極材層を有する正極板とをセパレータを介して渦巻状に巻回した極板群を電池缶内に配置した渦巻型のリチウムイオン二次電池が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】通常、渦巻型のリチウムイオン二次電池では、負極板の長手方向の一方の端部から負極集電体の一部が露出して電池の負極端子と接続するリード線が接続される負極側リード線接続部が形成されている。そして、この負極側リード線接続部は内側に位置するセパレータ巻回層を間に介して正極板の端部と対向している。このような負極側リード線接続部は、金属表面が直接セパレータを介して正極板と対向するため、電池の充電条件によっては、表面にリチウムが析出してデンドライトが発生することがある。通常の充電条件により電池を充電する場合には、負極板の電位はリチウムの析出電位まで低下しないため負極側リード線接続部にはリチウムは析出しないが、急速充電を行う場合には、電流値、定電圧値等の条件によっては負極板の電位がリチウムの析出電位以下になることがある。その場合、集電体の負極側リード線接続部にリチウムが析出してしまおうという問題があった。

【0004】本発明の目的は、負極集電体の負極側リード線接続部にリチウムが析出してデンドライトが発生するのを抑制できるリチウムイオン二次電池を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明で対象とするリチウムイオン二次電池は、正極集電体に遷移金属酸化物を主成分とする正極材層が担持されてなる帯状の正極板と、負極集電体にリチウムのドーパ及び脱ドーパが可能な炭素材料を主成分とする負極材層が担持されてなる帯状の負極板とが帯状のセパレータを介して渦巻状に巻回されてなる極板群を有している。そして、極板群の内周側に位置する正極板の長手方向の一方の端部から正極集電体の一部を露出して正極側リード線接続部を形成し、極板群の外周側に位置する負極板の長手方向の一方の端部から負極集電体の一部を露出して負極側リード線接続部を形成する。また、正極側リード線接続部及び負極側

(3)

特開平11-307128

リード線接続部は巻回されたセパレータによって形成された隣り合う2つのセパレータ巻回層の間に配置され、巻回された正極板の長手方向の他方の端部は内側に位置するセパレータ巻回層を間に介して負極側リード線接続部と対向するように配置されている。

【0006】本発明では、負極側リード線接続部と正極板の他方の端部との間に位置するセパレータの部分（以下、単に阻止部分という）を、リチウムイオンが通過しないように構成する。

【0007】本発明によれば、負極側リード線接続部と正極板の他方の端部との間におけるリチウムイオンの移動が阻止されるため、急速充電等の際に負極板の電位がリチウムの析出電位以下になっても、負極集電体の負極側リード線接続部にリチウムが析出するのを防ぐことができる。

【0008】リチウムイオンが通過しないように構成する具体的な方法としては、セパレータの阻止部分が無孔質にすればよい。また、負極側リード線接続部と全面的に対向させれば、リチウムイオンの移動を大きく阻止することができる。

【0009】正極板と負極集電体の負極側リード線接続部との間におけるリチウムイオンの移動をほぼ完全に阻止するには、負極側リード線接続部と全面的に対向する対向部と該対向部から前記極板群の周方向両側に延びる一対の延長部とを有するように阻止部分を形成すればよい。

【0010】阻止部分は、合成樹脂シートからなるセパレータの一部を熱収縮させれば、容易に形成できる。また、セパレータは、ポリエチレン、ポリプロピレン、またはポリエチレンとポリプロピレンのラミネートからなるシートにイオンの通過を許容する多数の貫通孔が形成されたものを用いることができる。このような材質は、熱収縮が容易なため、阻止部分を容易に形成できる。

【0011】

【発明の実施の形態】（実施例1）図1は、本実施例のリチウムイオン二次電池（公称容量1000mAh）の極板群の断面図である。本図に示すように、極板群は、帯状の正極板1と帯状の負極板2とが帯状のセパレータ3を介して渦巻状に巻回されて構成されている。正極板1は、アルミ箔からなる正極集電体1aの両面にコバルト酸リチウムからなる金属酸化物を主成分とする正極材料層1bが形成されて構成されており15.0μmの厚みを有している。具体的には、正極板1は、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）からなる正極材と炭素からなる導電助材とポリフッ化ビニリデン（PVDF）を重量比で85:5:10で混練した混練物をN-メチル-2-ピロリドン中に分散してスラリーを作る。このスラリーを、正極集電体1a（アルミ箔）に塗布、乾燥して製造した。正極板1の極板群の内周側における正極集電体1aの一方の端部には、正極材料層が形成されず集電体の一部が露

出する正極側リード線接続部1cが形成されている。この正極側リード線接続部1cはセパレータ3の外側巻回層3aを間に介して負極板2の長手方向の他方の端部2dと対向しており、正極端部と接続する図示しないリード線が接続されている。なお、正極材には、コバルト酸リチウム以外にニッケル酸リチウム、ニッケルサイトを一部コバルト酸リチウムで置換したニッケル酸リチウム、またはマンガン酸リチウム等を用いることができる。

【0012】負極板2は、銅箔からなる負極集電体2aの両面に非晶質炭素材を主成分とする負極材料層2bが形成されて構成されており200μmの厚みを有している。具体的には、負極板2は、非晶質炭素からなる負極材とPVDFを重量比で90:10で混練した混練物をN-メチル-2-ピロリドン中に分散してスラリーを作り、このスラリーを、負極集電体2a（銅箔）に塗布、乾燥して製造した。負極板2の極板群の外周側における負極集電体2aの一方の端部には、負極材料層が形成されず集電体の一部が露出する負極側リード線接続部2cが形成されている。この負極側リード線接続部2cは、セパレータ3の内側巻回層3bを介して正極板1の長手方向の他方の端部1dと対向しており、負極端部と接続する図示しないリード線が接続されている。なお、負極材には、非晶質炭素以外に黒鉛等を用いることができる。

【0013】セパレータ3は、負極板2の外側を巻回する外側巻回層3aと負極板2の内側を巻回する内側巻回層3bとから構成されている。外側巻回層3a及び内側巻回層3bは、それぞれポリエチレンのフィルムに多数の孔が形成されたイオンの移動が可能な構造を有しており、25μmの厚みを有している。このような多数の孔は、人工的に形成したものであり、セパレータ3としては、東燃化学株式会社からE25MMSの商品名で販売されているもの等を用いることができる。

【0014】セパレータ3の内側巻回層3bの負極側リード線接続部2cと正極板1の他方の端部1dとの間部分には、両者におけるリチウムイオンの移動を阻止する阻止部分3cが形成されている。阻止部分3cは、図2の概略図に示すように、極板の巻回工程において、セパレータ3の内側巻回層3bの一部を一対のヒートシーラーHを用いて200℃の温度で熱収縮することによって形成されている。一対のヒートシーラーHは矢印方向に可動して、セパレータ3の内側巻回層3bの一部を熱収縮する。即ちセパレータ3の内側巻回層3bは、阻止部分3cと多孔質部3dとを有することになる。この阻止部分3cは、負極側リード線接続部2cと全面的に対向する対向部3c1と該対向部3c1から極板群の周方向両側に延びる一対の延長部3c2、3c2とを有している。一対の延長部3c2、3c2の周方向両側に延びる長さは、リチウムイオンの移動を十分に阻止できる寸法に定められている。

(4)

特開平11-307128

【0015】本実施の形態のリチウムイオン二次電池は、このような構造を有する極板群を用いて次のように製造する。まず、極板群を電池缶内に挿入し、電池缶と負極側リード線とをスポット溶接する。次に、体積比3:5のプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートの混合溶媒に1モル/lの六フッ化リン酸リチウムを含有させた電解液を電池缶内に所定量注液する。次に、蓋部と正極側リード線とをスポット溶接してから、蓋部を絶縁体を通して電池缶にかしめて電池を完成する。

【実施例2】本実施例のリチウムイオン二次電池は、ポリエチレンの代わりにポリプロピレンを用いてセパレータを形成し、その他は実施例1と同じ構造を有している。

【0016】（比較例1）本比較例のリチウムイオン二次電池は、阻止部分3cを形成せず、セパレータの内側巻回層全体が各孔部からなるセパレータを用い、その他は実施例と同様の構造を有している。

【0017】次に上記各リチウムイオン二次電池を用いて寿命特性試験を行った。具体的には、下記の表1に示す条件1〜3のそれぞれの充電と電流値1000mAで終止電圧2.5Vまで行う放電とをそれぞれ25±2℃の温度で行い、放電容量が1サイクル目の放電容量の70%以下になったときのサイクル数（寿命サイクル数）を測定した。即ち、各条件は、放電条件及び温度条件はいずれも同じであり、充電条件のみが表1に示すようにそれぞれ異なっている。表2はその測定結果を示している。

【0018】

【表1】

条件1	4. 2V（制限電流値1000mA）定電圧充電 2. 5時間
条件2	4. 3V（制限電流値1000mA）定電圧充電 1. 6時間
条件3	4. 3V（制限電流値2000mA）定電圧充電 1. 0時間

【表2】

	条 件	サイクル寿命数
実施例1	1	852
"	2	751
"	3	715
実施例2	1	843
"	2	749
"	3	702
比較例1	1	673
"	2	885
"	3	192

表2より実施例1及び2のリチウムイオン二次電池は、比較例1のリチウムイオン二次電池に比べてサイクル寿命が長いのが分る。特に負極側の電位がリチウムの析出電位以下になりやすい条件2、3においては、サイクル寿命の差が著しいのが分る。また、実施例1及び2の電池を各条件において、それぞれ1サイクル後に解体したところの負極側リード線接続部にもリチウムの析出は見られなかった。それに対して比較例1の電池では、1サイクル後に解体したところ条件2及び3においては、負極側リード線接続部にリチウムの析出が見られた。

【0019】なお、本実施例では、負極材として非晶質炭素材を用いたが、黒鉛を負極材として用いても構わないのは勿論である。

【0020】

【発明の効果】本発明によれば、負極側リード線接続部と正極板の他方の端部との間におけるリチウムイオンの移動が阻止されるため、急速充電等の際に負極側の電位がリチウムの析出電位以下になっても、負極集電体の負極側リード線接続部にリチウムが析出するのを防ぐことができる。そのため、急速充電等の際に負極側の電位がリチウムの析出電位以下になっても、負極集電体の負極側リード線接続部にリチウムが析出するのを防ぐことができる。その結果、電池の内部短絡を防止でき、電池の寿命を延ばすことができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態のリチウムイオン二次電池（公称容量1000mAh）の極板群の断面図である。

【図2】本発明の実施の形態のリチウムイオン二次電池において、セパレータの阻止部分を形成する態様を説明するために用いる図である。

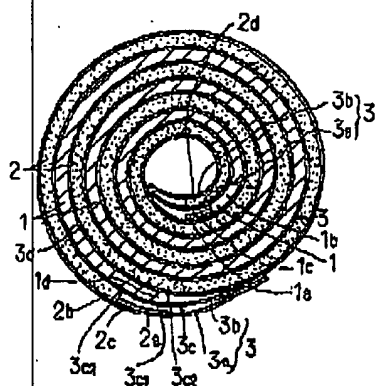
【符号の説明】

- 1 正極板
- 1a 正極集電体
- 1b 正極材層
- 1c 正極側リード線接続部
- 2 負極板
- 2a 負極集電体
- 2b 負極材層
- 2c 負極側リード線接続部
- 3 セパレータ
- 3a 外側巻回層
- 3b 内側巻回層
- 3c 阻止部分
- 3c1 対向部
- 3c2, 3c2 一對の延長部

(5)

特開平11-307128

【図1】



【図2】

